

Dossier exp. 2007100 Dr

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

2 728 576

(21) N° d'enregistrement national :

94 15495

(51) Int Cl^o : C 08 F 283/00, C 08 L 75/16, C 08 J 3/20, C 09 K 9/00,
G 02 B 1/04(C 08 F 283/00, 220:20)

CETTE PAGE ANNULE ET REMPLACE LA PRÉCEDENTE

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 22.12.94.

(71) Demandeur(s) : CORNING INCORPORATED — US.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 28.06.96 Bulletin 96/26.

(72) Inventeur(s) : HENRY DAVID, VIAL JACQUES JEAN,
CHAN YOUNG et MEYRUEIX REMI.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule.

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(74) Mandataire : CABINET DE BOISSE.

(54) MATERIAUX ORGANIQUES PHOTOCHROMIQUES A INDICE DE REFRACTION ELEVE ET A PROPRIETES AJUSTABLES, LEUR PRÉPARATION ET ARTICLES FORMES DE CES MATERIAUX.

(57) L'invention concerne des matériaux organiques photochromiques constitués d'une matrice polymère de qualité optique et d'au moins un colorant conférant des propriétés photochromiques à ladite matrice, choisi dans le groupe des spiroxazines, spiropyranes et chroménones, caractérisés en ce que le polymère constituant la matrice est un copolymère de 30 à 95% en poids de diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé avec 5 à 70% en poids d'un oligomère de polyuréthane à fonctionnalité di- ou tri-acrylique ou di- ou tri-méthacrylique terminale.

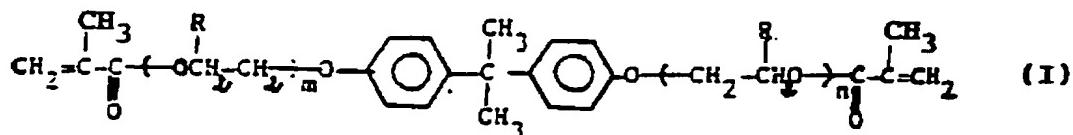
Application notamment à la production de lentilles ophtalmiques ou solaires.

FR 2 728 576 - A1



L'invention concerne de nouveaux matériaux organiques photochromiques à indice de réfraction élevé et à propriétés ajustables, un procédé pour leur préparation, et les articles formés de ces matériaux.

5 Dans la demande de brevet français No. 94 14933 déposée le 12 Décembre 1994, dont une copie est jointe au dossier de la présente demande, on décrit des matériaux organiques transparents photochromiques à indice de réfraction élevé, formés d'une matrice polymère, qui peut être constituée d'un
10 homopolymère de diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé de la formule I



où R = H ou CH₃, et m et n représentent 1 ou 2, facultativement modifié jusqu'à 30% en poids par un comonomère aromatique à fonctionnalité vinylique, acrylique 15 ou méthacrylique, et d'au moins un colorant conférant des propriétés photochromiques à cette matrice, choisi parmi les spiroxazines, les spiropyranes et les chromènes.

Ces matériaux peuvent être préparés par un procédé consistant à polymériser un diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé répondant à la formule I précitée, facultativement en présence d'un ou plusieurs monomères aromatiques à fonctionnalité vinylique, acrylique ou méthacrylique, en présence d'un initiateur radicalaire diazoïque, tel que l'azobisisobutyronitrile, et en l'absence d'initiateur 25 radicalaire peroxyde.

Du fait de l'absence d'initiateur peroxyde, il est possible d'incorporer un ou plusieurs colorants photochromiques, choisis parmi les spiroxazines, les spiropyranes et les chromènes, directement dans le monomère 30 polymérisable pour obtenir une matrice teintée dans la masse. Il est également possible de polymériser le mélange polymérisable contenant le monomère et le colorant photochromique dans un moule à lentille pour obtenir

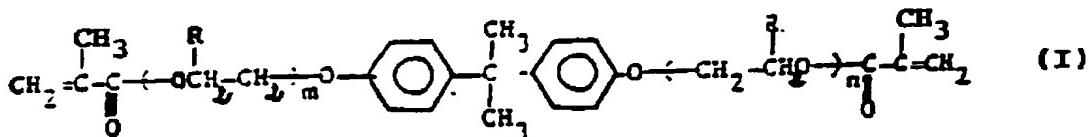
directement une lentille photochromique. En variante, on peut polymériser le monomère sans colorant et teinter ensuite la matrice obtenue, qui peut être sous la forme d'une lentille, à l'aide du ou des colorants 5 photochromiques, par exemple par un procédé de diffusion thermique, par exemple comme décrit dans US-A-5 130 353, 5 185 390 ou 5 180 254. Typiquement, un substrat imprégné du ou des colorant(s) photochromique(s) est appliqué sur une face (habituellement la face convexe dans le cas d'une 10 lentille) de la matrice polymère, on chauffe le tout à 100-150°C pendant 1 à 3 heures, et enfin on sépare le substrat.

La matrice de la demande de brevet précitée, associée à un ou plusieurs colorants photochromiques, donnés, présente des caractéristiques photochromiques (cinétique, 15 dépendance thermique) substantiellement invariables.

Il serait donc utile de pouvoir modifier les caractéristiques photochromiques des matériaux précités afin de pouvoir mieux adapter le matériau aux applications.

L'invention vise à satisfaire ce besoin en 20 copolymérisant le monomère de formule I de la demande précitée avec un oligomère de polyuréthane particulier.

Plus particulièrement l'invention concerne des matériaux organiques photochromiques constitués d'une matrice polymère de qualité optique, d'indice de réfraction 25 au moins égal à 1,54 et d'au moins un colorant conférant des propriétés photochromiques à ladite matrice, choisi dans le groupe des spiroxazines, spiropyranes et chromènes, caractérisés en ce que le polymère constituant la matrice est un copolymère de 30 à 95% en poids de diméthacrylate de 30 bisphénol A éthoxylé de la formule I suivante :



avec 5 à 70% en poids d'un oligomère de polyuréthane à fonctionnalité di- ou tri-acrylique ou di- ou tri-méthacrylique terminale.

L'oligomère polyuréthane à fonctionnalité di- ou tri-acrylique ou di- ou tri-méthacrylique terminale peut être obtenu par réaction d'un polyol (diol ou triol), en présence d'un acrylate ou méthacrylate hydroxylé, avec un isocyanate polyfonctionnel. Des oligomères de ce genre et leur préparation sont bien connus dans l'art et largement décrits dans la littérature ; voir par exemple US-A-4 994 208, US-A-5 246 630 et US-A-4 360 653, auxquels on pourra se reporter pour plus de détails.

L'oligomère polyuréthane peut comporter dans sa structure des segments "durs" ou "mous", comme cela est bien connu. En règle générale les oligomères polyuréthannes à segments mous abaisseront la température de transition vitreuse et la dureté de la matière polymère par rapport à celle de la matrice homopolymère sans oligomère polyuréthane, tandis que des oligomères polyuréthannes à segments durs augmenteront la température de transition vitreuse et la dureté de la matrice. Ces modifications de propriétés de la matrice polymère permettent d'ajuster les propriétés photochromiques du matériau. En effet, les cinétiques d'obscurcissement et d'éclaircissement photochromiques ont tendance à ralentir lorsque la température de transition vitreuse et la dureté de la matrice croissent. Au contraire, la dépendance thermique des propriétés photochromiques diminue lorsque la température de transition vitreuse et la dureté de la matrice augmentent.

Les polyuréthannes dits "mous" dérivent de diols aliphatiques linéaires tels que les polycaprolactone diols, polyétherdiols, polyesterdiols, associés à des diisocyanates cycliques ou mieux aliphatiques linéaires. Voir par exemple, "Polyurethane Handbook" - G. BERTEL, McMillan Publishing Co., New-York 1986.

Les polyuréthannes dits "durs" dérivent de diols à caractère aromatique, la présence de noyaux aromatiques étant bien connue pour rigidifier la structure et donc augmenter la température de transition vitreuse lorsque ces diols sont mis à réagir avec des diisocyanates cycliques.

Les acrylates et méthacrylates hydroxylés utilisés dans la préparation de l'oligomère peuvent être des acrylates ou méthacrylates d'hydroxyalcoyle ou tout autre acrylate ou méthacrylate hydroxylé pouvant donner lieu à une 5 polymérisation radicalaire.

Le colorant photochromique peut être choisi dans les classes générales des spiroxazines, spiropyranes et chromènes doués de propriétés photochromiques. De très nombreux colorants photochromiques sont décrits dans la 10 littérature et disponibles dans le commerce. On trouvera dans US-A-5 246 630 et US-A-4 994 208 précités des listes de colorants utiles ainsi que des références à des documents décrivant des colorants appropriés. Des spiroxazines utilisables sont également décrites dans les US-A-3 562 172, 15 4 634 767, 4 637 698, 4 720 547, 4 756 973, 4 785 097, 4 792 224, 4 816 584, 4 831 142, 4 909 963, 4 931 219, 4 936 995, 4 986 934, 5 114 621, 5 139 707, 5 233 038, 4 215 010, 4 342 668, et 4 699 473, 4 851 530, 4 913 544, 5 171 636, 5 180 524, 5 166 345 et dans les EP-A-0 508 219, 20 0 232 295, et 0 171 909, entre autres. Des chromènes utilisables sont décrites aussi dans les US-A-3 567 605, 4 889 413, 4 931 221, 5 200 116, 5 066 818, 5 244 602, 5 238 981, 5 106 998, 4 980 089, 5 130 058, et EP-A- 0 562 915, entre autres. Des spiropyranes utiles sont 25 décrites dans les ouvrages généraux suivants :

. PHOTOCHROMISM G. Brown, Editor - Techniques of Chemistry - Wiley Interscience - Vol. III - 1971 - Chapitre III - Pages 45-294 - R.C. BERTELSON

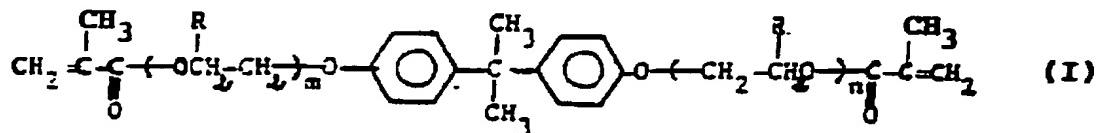
. PHOTOCHROMISM - Molecules & Systems - Edited by H. 30 Dürr - H. Bouas-Laurent - Elsevier 1990 - Chapitre 8 : Spiropyranes - Pages 314-455 - R. GUGLIELMETTI.

Les enseignements de tous ces brevets et documents sont incorporés ici par référence.

A titre indicatif et non limitatif, la proportion de 35 colorant(s) photochromiques(s) à incorporer dans la matrice peut aller de 0,03 à 0,3% en poids, de préférence de 0,05% à 0,1% en poids.

De préférence, également, on utilise une combinaison de colorants photochromiques donnant une teinte grise ou brune à l'état assombri.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation
5 des nouveaux matériaux organiques photochromiques de l'invention, caractérisé en ce qu'on copolymérise 30 à 95% en poids d'un diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé répondant à la formule I :



où R est H ou CH₃, et m et n représentent indépendamment 1 ou
10 2, avec 70 à 5% en poids d'un oligomère de polyuréthane à fonctionnalité di- ou tri-acrylique ou di- ou tri-méthacrylique terminale, en présence d'un initiateur radicalaire diazoïque et en l'absence d'initiateur radicalaire peroxyde.

15 De préférence R est H et m = n = 2.

Selon un mode de mise en œuvre préféré, la polymérisation est conduite, en outre, en présence d'au moins un colorant photochromique, ce qui permet de colorer dans la masse le matériau final.

20 Une particularité du présent procédé est d'être mis en œuvre en l'absence d'un initiateur radicalaire peroxyde, ce dernier étant remplacé par un initiateur diazoïque. Ceci a pour avantage de permettre d'incorporer le colorant photochromique à la matrice de résine avant la
25 polymérisation de celle-ci. Une polymérisation en présence du colorant ne peut pas être réalisée à l'aide d'un initiateur peroxyde car ce dernier engendre alors une forte coloration initiale du verre organique produit, voire la disparition de l'effet photochromique. L'emploi d'un
30 peroxyde, comme dans les procédés de production de verres organiques actuellement utilisés, obligerait à effectuer la coloration du verre dans une étape ultérieure séparée, par exemple par diffusion, à température élevée, du ou des

colorants dans la matrice de verre. Le procédé préféré de l'invention est avantageux en ce qu'il permet d'éviter cette étape supplémentaire et autorise même la production d'une lentille photochromique en une seule étape si l'on conduit 5 la polymérisation directement dans un moule à lentille.

Bien entendu, si on le souhaite, le colorant peut être omis du mélange polymérisable et l'incorporation du ou des colorant(s) photochromique(s) dans la matrice polymérisée peut être effectuée par un procédé classique de diffusion 10 thermique. Se reporter, par exemple, à US-A-5 130 353, 5 185 390 ou 5 180 254 pour plus de détails.

) Comme initiateur radicalaire diazoïque, on peut utiliser l'azobisisobutyronitrile (AIBN) et le 2, 2'-azobis(2-méthylbutyronitrile), entre autres. Voir "Polymer 15 Handbook", de Bandrup et Immergut, p. II-2, John Wiley (1989) pour d'autres exemples.

Pour effectuer la polymérisation on peut, par exemple, 20 chauffer lentement le mélange polymérisable jusqu'au début de la dégradation thermique du composé diazoïque avec libération d'azote et de radicaux libres. Ceci peut se produire à une température relativement basse qui est fonction du composé diazoïque employé (environ 65°C dans le cas de l'AIBN). On conduit la polymérisation pendant plusieurs heures (par exemple 10 à 20 heures). On procède 25 enfin à un recuit de la structure par chauffage à des paliers successifs de température pouvant excéder 100°C et d'une durée d'environ 1h chaque.

) L'invention concerne enfin les articles constitués en totalité ou en partie par un matériau organique 30 photochromique selon l'invention.

Des exemples non limitatifs de tels articles sont des lentilles pour lunetterie ophtalmique (correctrice) ou solaire, des vitrages pour automobiles et autres véhicules, des vitrages pour des bâtiments, etc... Dans les articles de 35 l'invention, le matériau organique photochromique de l'invention peut constituer toute l'épaisseur de l'article (article massique) ou être sous forme d'une pellicule ou

couche stratifiée à un support transparent, organique ou minéral.

Les lentilles, notamment ophtalmiques, sont des articles préférés.

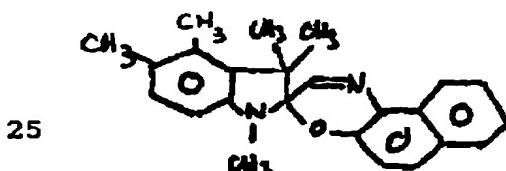
5 Ces lentilles peuvent être commodément produites en effectuant la polymérisation dans des moules à lentilles, de façon classique, par exemple comme décrit dans US-A-2 542 386, US-A-3 136 000 ou US-A-3 881 683.

10 Les articles stratifiés peuvent être facilement produits par application du mélange polymérisable (par exemple au trempé, par centrifugation, à la brosse, etc...) sur le support, et par polymérisation *in situ* dudit mélange.

15 Afin de bien faire comprendre l'invention, on donne les exemples non limitatifs suivants. Les parties sont des parties en poids.

Exemple 1 (référence)

On prépare un matériau photochromique organique selon le mode opératoire suivant : à 100 parties en poids de DIACRYL 101 (diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé vendu 20 par la Société AKZO (formule I, R = H et m = n = 1) on ajoute 0,5 partie en poids d'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme initiateur de polymérisation et 0,2 partie du colorant photochrome.



1,3,3,5,6-pentaméthylspiro-[indolino-2,3'-[3H]-naphto-(2-1b)(1-4) oxazine]

Colorant 1

Le mélange est polymérisé dans un moule à lentilles, sous azote pendant 16 heures à 65°C, puis on recuit le 30 matériau obtenu pendant une heure à 70°C, une heure à 80°C et une heure à 110°C. Par démoulage, on obtient une lentille ophtalmique.

Exemple 2

On prépare un oligomère polyuréthane à fonctionnalité

diméthacrylate terminale de la façon suivante ; dans un réacteur chauffé à 50°C, sous agitation et sous azote, on introduit le mélange suivant :

	Polycaprolactone-diol de masse moléculaire 530	0,08 mole
5	Méthacrylate d'hydroxyéthyle	0,16 mole
	Laurate de dibutyl-étain	0,02% en poids

Après une demi-heure, on introduit, après réduction du courant d'azote, en environ une heure, 0,16 mole de diisocyanate d'isophorone et on obtient ainsi le 10 polyuréthane à fonctionnalité diméthacrylate (PUDMA).

EXEMPLE 3

Selon le mode opératoire de l'exemple 1, on prépare une lentille photochromique de couleur bleue ayant la composition suivante en parties en poids :

15	DIACRYL 101	90
	PUDMA	10
	Colorant photochromique 1 (de l'exemple 1)	0,2
	Azobisisobutyronitrile (AIBN)	0,5

Exemple 4

On répète le mode opératoire de l'exemple 1, si ce n'est que la composition, en parties en poids, est la suivante :

25	DIACRYL 101	75
	PUDMA	25
	Colorant 1	0,2
	AIBN	0,5

Exemple 5

On répète le mode opératoire de l'exemple 1, si ce n'est que la composition, en parties en poids, est la suivante :

30	DIACRYL 101	50
	PUDMA	50
	Colorant 1	0,2
35	AIBN	0,5

Les résultats obtenus, en terme de propriétés mécaniques (dureté Shore, température de transition

vitreuse) et photochromiques (vitesse d'éclaircissement) sont rassemblés dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

5	Exemple	% PUDMA	DURETE Shore D	Tg (max.tg 5)	Vitesse d'éclair- cisse- ment ⁽¹⁾
	1	0	87	156 °C	40s
	3	10	87	147 °C	36s
	4	25	86	137 °C	32s
	5	50	83	125 °C	24s

10 (1) temps nécessaire pour récupérer une transmission égale à 80% de la transmission initiale après exposition de 15 minutes sous une lampe xénon (60000 lux) - Transmission mesurée à 615 nm - Epaisseur de l'échantillon 2 mm.

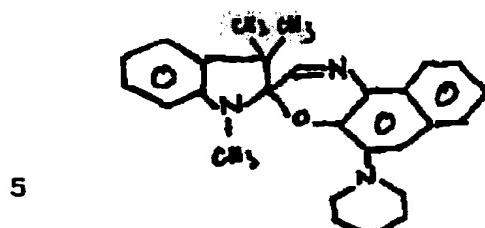
15 On voit que l'utilisation d'un comonomère modificateur polyuréthane mou, sans trop altérer les propriétés mécaniques, permet d'améliorer d'une façon significative la cinétique du processus photochromique.

Exemple 6 (référence)

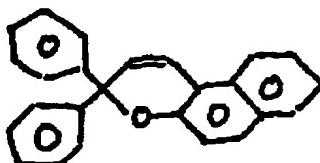
20 En suivant le mode opératoire de l'exemple 1 on prépare un matériau photochromique de couleur grise constitué d'un homopolymère de diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé ayant la formule (I) avec R = H, m = n = 2, vendu dans le commerce sous la dénomination DIACRYL 121 par la Société AKZO. La composition du matériau, en parties en poids, est la

25 suivante :

DIACRYL 121	100 parties
Colorant 1	0,2 partie
Colorant 2	0,025 partie
Colorant 3	0,2 partie
30 Colorant 1 (celui de l'exemple 1)	

Colorant 2

1,3,3-triméthylspiro-[indolin-6'-(1-pipéridyl)2-3'-(3H)-naphto-(2-1b)(1-4)oxazine]

Colorant 3

3,3-diphényl-3H-naphto-(2-1b)pyrane

Exemple 7

10 Cet exemple illustre l'emploi comme comonomère d'un oligomère polyuréthane à fonctionnalité triméthacrylique.

Dans un réacteur équipé d'une agitation mécanique, d'une ampoule de coulée, d'un thermomètre, d'une purge à l'azote, le tout plongeant dans un bain thermostaté on 15 introduit :

33,5 g de triméthylolpropane (0,25 mole)

97,6 g de méthacrylate d'hydroxyéthyle (0,75 mole)

0,3 g de laurate de dibutylétain

Le contenu du réacteur est chauffé à 50°C sous 20 agitation et sous courant d'azote pendant 30 minutes. Le courant d'azote est ensuite réduit et 183,2 g (0,75 mole) de diisocyanate de tétraméthylxylène (TMXDI) sont ajoutés lentement en une heure.

Puis le mélange est maintenu sous agitation une heure, 25 avant de lui ajouter :

943 g (1,75 mole) de diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé (DIACRYL 121 de AKZO).

A 20 g du produit obtenu ci-dessus, on ajoute :

0,04 g du composé photochromique n° 1

30 0,01 g du composé photochromique n° 2

0,04 g du composé photochromique n° 3

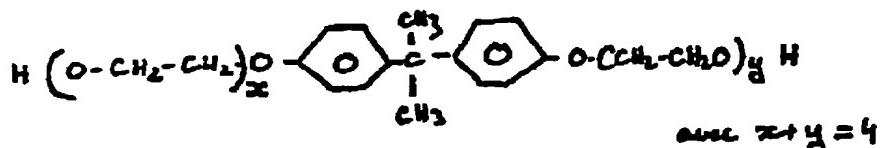
0,04 g de 2-2'-azobis (2-2 méthylbutyronitrile)

Après solubilisation totale le mélange est dégazé sous vide, puis coulé dans un moule à lentilles et soumis à un 5 cycle de polymérisation avec une montée en température de 25 à 80°C en 16 heures, puis recuit à 110°C pendant 2 heures. La lentille obtenue est de couleur grise.

Exemple 8

Cet exemple illustre l'emploi comme comonomère d'un 10 autre oligomère polyuréthane à fonctionnalité diméthacrylique. Le mode opératoire est identique à celui de l'exemple 7 avec utilisation des produits suivants :

- 101 g (0,25 mole) de DIANOL 240 de AKZO répondant à la formule :



15 - 65 g (0,5 mole) de méthacrylate d'hydroxyéthyle

→ - 111,5 g (0,5 mole) de diisocyanate d'isophorone

- 0,25 g de laurate de dibutyl-étain

- 647 g (1,2 mole) de DIACRYL 121

A-X₁-A

A 20 g du mélange obtenu, on ajoute :

20 - 0,4 g du composé photochromique n° 1

- 0,01 g du composé photochromique n° 2

- 0,4 g du composé photochromique n° 3

- 0,4 g de 2-2'azobis(2-2 méthylbutyronitrile) et on opère comme à l'exemple 7.

25 Les propriétés des lentilles de couleur grise obtenues suivant les exemples 6, 7 et 8 sont rassemblées dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

	Exemple	6	7	8
	Dureté Shore D	84	86-87	86
5	Température de transition vitreuse	107°C	106°C	100°C
	Indice de réfraction n_{20}^D	1,5575	1,5519	1,5524
10	Dépendance thermique <u>25°C</u> T_{D15} T_{F5}	24% 66%	17% 49%	20% 48%
15	<u>40°C</u> T_{D15}	53%	42%	44%
	ΔT_{D15} (40°C-25°C)	29	25	24

T_{D15} = % de transmission à 560 nm après 15 minutes d'exposition sous une lampe au Xénon (60.000 Lux) - Epaisseur de l'échantillon 2 mm.

20 T_{F5} = % de transmission à 560 nm après 15 minutes d'exposition et 5 minutes d'éclaircissement dans l'obscurité.

La modification de la matrice suivant les exemples ci-dessus (7 et 8) permet de réduire la dépendance thermique des matériaux photochromiques, ce qui est très important pour conférer au porteur de lunettes une protection suffisante par temps chaud et ensoleillé.

EXEMPLE 9 à 11

On prépare, comme à l'exemple 8, un polyuréthane à fonctionnalité diméthacrylique où au lieu d'utiliser du DIANOL 240, on utilise du DIANOL 220 de AKZO (même formule mais avec $x + y = 2$).

Ensuite on ajoute à du DIACRYL 121 des quantités croissantes en poids du polyuréthane fonctionnalisé (10, 20 et 30%).

A chaque composition on ajoute les mêmes colorants photochromiques, dans les mêmes proportions, qu'à l'exemple 8 et on polymérisé suivant le mode opératoire de l'exemple 8, pour obtenir des lentilles de couleur grise.

5 Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 3.

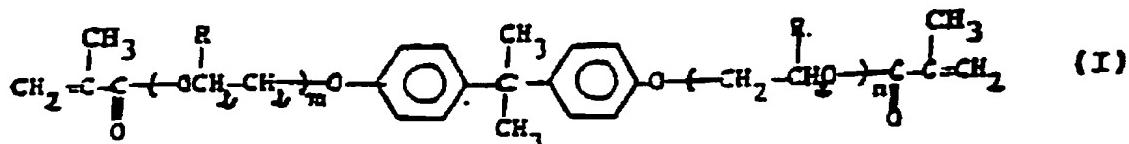
TABLEAU 3

	Exemple	6	9	10	11
10	% de Polyuréthane	0	10	20	30
	Dépendance Thermique				
15	T_{d15} (25°C)	24%	24,1	26,7	32,7
	T_{d15} (40°C)	53%	49,9	47,7	47,1
	ΔT_{d15} (40-25°C)	29%	25,8	21,0	14,4

Ces exemples montrent que l'invention permet de réduire la dépendance thermique.

REVENDICATIONS

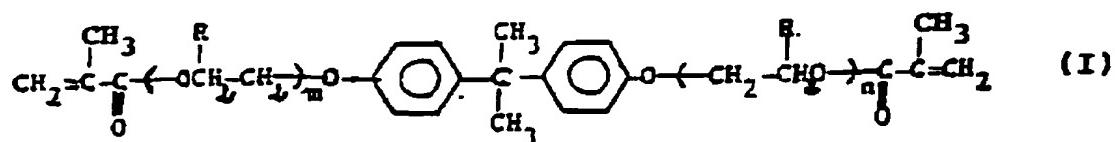
1. Matériaux organiques photochromiques constitués d'une matrice polymère de qualité optique, d'indice de réfraction au moins égal à 1,54 et d'au moins un colorant conférant des propriétés photochromiques à ladite matrice, choisi dans le groupe des spiroxazines, spiropyranes et chromènes, caractérisés en ce que le polymère constituant la matrice est un copolymère de 30 à 95% en poids de diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé de la formule I suivante :



avec 5 à 70% en poids d'un oligomère de polyuréthane à fonctionnalité di- ou tri-acrylique ou di- ou tri-méthacrylique terminale.

2. Matériaux selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent un mélange de colorants photochromiques conférant au matériau une teinte grise ou brune à l'état assombri.

3. Procédé de préparation d'un matériau tel que défini selon la revendication 1 ou 2, par copolymérisation de 30 à 95% en poids d'un diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé correspondant à la formule (I) :



avec R = H ou CH₃, et m et n représentent indépendamment 1 ou 2, avec 5 à 70% en poids d'un oligomère de polyuréthane à fonctionnalité di- ou tri-acrylique ou di- ou tri-méthacrylique terminale, en présence d'un initiateur radicalaire diazoïque et en l'absence d'initiateur radicalaire peroxyde.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que, dans la formule (I), R = H et m = n = 2.

5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la polymérisation est effectuée en présence d'au moins un colorant photochromique choisi parmi les spiropyranes, les spiroxazines et les chromènes.
- 5 6. Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que, après la polymérisation, on procède à une étape d'incorporation d'au moins un colorant photochromique dans la matrice polymère par diffusion thermique dudit colorant dans la matrice.
- 10 7. Articles photochromiques constitués, en totalité ou en partie, d'un matériau organique photochromique transparent, caractérisés en ce que ledit matériau organique photochromique transparent est un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2.
- 15 8. Article selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il est une lentille.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2728576

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
FA 508722
FR 9415495

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications correspondantes de la demande examinée
Catégorie	Citatioe du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	EP-A-0 453 149 (PILKINGTON VISIONCARE) * page 6, ligne 46 - ligne 50 *	1-8
D,Y	WO-A-90 12819 (PPG INDUSTRIES) * revendications 1-10 * & US-A-4 994 208	1-8
A	EP-A-0 515 697 (DAI NIPPON PRINTING) * page 3, ligne 12 - page 5, ligne 55 *	1,2,7,8
D,A	EP-A-0 562 915 (ESSILOR INTERNATIONAL) * page 8, ligne 15 *	1,2,7,8
A	EP-A-0 313 665 (MITSUBISHI RAYON) * revendications 1-4 *	1,2,7,8
A	EP-A-0 376 254 (MITSUBISHI RAYON) * page 5, ligne 32 - page 7, ligne 6 *	1,2,7,8
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (voir CI-DESSUS)		
C08F G02B		
<p>2</p> <p>Date d'achèvement de la recherche : 28 Août 1995</p> <p>Examinateur : Andriollo, G</p>		
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'un moins une revendication ou arrêtois-plan technologique général O : divulgation non décrite P : document interne</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date d'épargne et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou enfin à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>É : membre de la même famille, document correspondant</p>		

EPO FORM 1501/82 (POC1)